

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-258630

(43) 公開日 平成7年(1995)10月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/00		F 9280-4H		
11/62	C P C			
11/67	C P C			
11/84	C P C			
H 0 5 B 33/14				

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-76511

(22) 出願日 平成6年(1994)3月22日

(71) 出願人 000004260

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 加藤 彰

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(72) 発明者 片山 雅之

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(72) 発明者 伊藤 信衛

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(74) 代理人 弁理士 藤谷 修

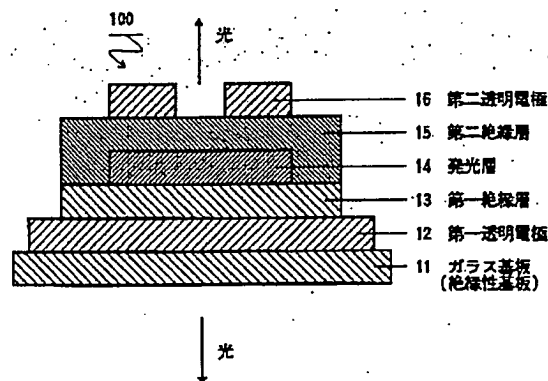
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【目的】 フィルタ無しで赤色発光を呈する新規なEL素子を提供すること。

【構成】 発光中心としてMnを添加した $MgIn_2S_4$ (硫化インジウムマグネシウム) から成る発光層14においては、+2価の価数を有する元素Xのまわりに4つのS(硫黄)が配位する場合のX-Sの結合距離が、Zn-Sの結合距離2.34Åよりも短い母体材料を用いている。+2価の価数を有するMnは元素Xを置換するので、Mn-Sの結合距離は、ZnS:Mn発光層中のMn-S結合距離よりも短くなる。すると、S(硫黄)のつくる結晶場と+2価のMnとの相互作用が強くなり、発光準位エネルギーが低下し、発光スペクトルのピーク波長はCaS:Mn発光層やZnS:Mn発光層の発光ピーク波長590nmより長波長側にシフトし、発光層はMnを発光中心とする赤色を呈し、Sm等と比較して高い発光輝度を得ることができる。従ってフィルタを介することなく赤色発光を得ることができる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】第一電極、第一絶縁層、発光層、第二絶縁層及び第二電極を、少なくとも光取り出し側の材料を光学的に透明なものにて順次積層したエレクトロルミネッセンス素子において、

前記発光層がMn（マンガン）を付活物質として添加した硫黄化合物であって、該硫黄化合物の結晶系が斜方晶系または立方晶系の何れか一つに属し、

該硫黄化合物の構成元素の内、+2価の価数を有する元素Xのまわりに6つのS（硫黄）が配位し、X-Sの結合距離が2.56Å以上2.75Å以下であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】第一電極、第一絶縁層、発光層、第二絶縁層及び第二電極を、少なくとも光取り出し側の材料を光学的に透明なものにて順次積層したエレクトロルミネッセンス素子において、

前記発光層がMn（マンガン）を付活物質として添加した硫黄化合物であって、該硫黄化合物の結晶系が斜方晶系または立方晶系の何れか一つに属し、

該硫黄化合物の構成元素の内、+2価の価数を有する元素Xのまわりに4つのS（硫黄）が配位し、X-Sの結合距離が2.15Å以上2.27Å以下であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】前記硫黄化合物が、 $MgIn_2S_4$ （硫化インジウムマグネシウム）であることを特徴とする請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】前記硫黄化合物が、 MgY_2S_4 （硫黄イットリウムマグネシウム）または $TiZr_2S_4$ （硫化ジルコニウムチタン）であることを特徴とする請求項2に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば計器類の自発光型のセグメント表示やマトリックス表示、あるいは各種情報端末計器のディスプレイなどに使用されるエレクトロルミネッセンス(Electroluminescence)素子(以下EL素子と称する)に関する。

【0002】

【従来の技術】EL素子はZnS(硫化亜鉛)等の蛍光体に電界を印加したときに発光する現象を利用したもので、自発光型のディスプレイを構成するものとして従来より注目されている。図7はEL素子の典型的な従来の断面構造を示した模式図である。EL素子10は、絶縁性基板であるガラス基板1上に、光学的に透明なITO膜から成る第一電極2、 Ta_2O_5 (五酸化タンタル)等から成る第一絶縁層3、発光層4、第二絶縁層5及びITO膜から成る第二電極6を順次積層して形成されている。ITO(Indium Tin Oxide)膜は、 In_2O_3 (酸化インジウム)にSn(錫)を添加した透明の導電膜で、低抵抗率であることから従来より透明電極用として広く使用されている。発光層4とし

2

ては、例えばZnSを母体材料とし、発光中心としてMn（マンガン）、Sm（サマリウム）、Tb（テルビウム）を添加したものや、SrS(硫化ストロンチウム)を母体材料とし、発光中心としてCe（セリウム）を添加したものが使用される。EL素子の発光色は、ZnS中の添加物の種類によって決まり、例えば発光中心としてMnを添加した場合には黄橙色、Smを添加した場合には赤色、Tbを添加した場合には緑色の発光が得られる。またSrSに発光中心としてCeを添加した場合には、青緑色の発光色が得られる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】赤色発光を呈するEL発光層として、ZnS:Sm発光層が開発されているが十分な輝度が得られるには至っていない。一方、従来カラーテレビのブラウン管の赤色蛍光体として用いられてきた $Y_2O_3:Eu$ (ユーロピウム付活酸化イットリウム)等の蛍光体は、母体材料が必ずしも半導体でないため、EL発光層に用いても効率よく発光するとは限らず実用化には至っていない。赤色発光を呈し母体材料が半導体である蛍光体として、 $ZnGa_2S_4:Mn$ (マンガン付活硫化ガリウム)が特開昭55-147584号公報にて、 $CdGa_2S_4:Mn$ (マンガン付活硫化ガリウムカドミウム)が特公昭61-4433号公報にて開示されている。これらの母体材料の結晶系は正方晶系である。ところがEL発光層として $ZnGa_2S_4:Mn$ 蛍光体を作成したところ赤色発光を認めることはできなかった。また $CdGa_2S_4:Mn$ 蛍光体にはCdが含まれているため工業的、環境的見地からはあまり望ましい材料ではない。

【0004】そのため結局、黄橙色発光ではあるが、大きい輝度の得られるZnS:Mn発光層に赤色成分のみを透過するフィルタを用いて赤色EL発光を得る方法が現在広く用いられている。ところがフィルタが必要となることにより、コストが増大する、視野角が減少する、EL表示器の構成が複雑になる等の不具合が生ずる。

【0005】本発明は、上記課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、Mnを発光中心として用い、発光層の母体材料として適切な物質を選択することによって、フィルタを介することなく、赤色発光を呈する新規なEL素子を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために成された本発明によるEL素子は、その発光層がMnを付活物質として添加した硫黄化合物であって、該硫黄化合物の結晶系が斜方晶系または立方晶系のいずれか一つに属し、該硫黄化合物の構成元素の内+2価の価数を有する元素Xのまわりに6つのS(硫黄)が配位し、X-Sの結合距離が2.56Å以上2.75Å以下であること、あるいはその発光層がMnを付活物質として硫黄化合物であって、該硫黄化合物の結晶系が斜方晶系または立方晶系の何れか一つに属し、該硫黄化合物の構成元素の内+2価の価数を有する元素Xのまわりに4つのS(硫黄)が配位し、X-

S の結合距離が2.15Å以上2.27Å以下であることを特徴とする。

【0007】

【作用及び発明の効果】本発明によるEL素子の発光層においては、+2価の価数を有する元素Xのまわりに6つのS(硫黄)が配位する場合のX-Sの結合距離が、同じくまわりに6つのS(硫黄)が配位するCa-Sの結合距離2.84Åよりも短い母体材料を用いている。また+2価の価数を有する元素Xのまわりに4つのS(硫黄)が配位する場合のX-Sの結合距離が、同じくまわりに4つのS(硫黄)が配位するZn-Sの結合距離2.34Åよりも短い母体材料を用いている。+2価の価数を有するMnは元素Xを置換するので、本発明によるEL素子の発光層中のMn-Sの結合距離は、CaS:Mn発光層中のMn-S結合距離、あるいはZnS:Mn発光層中のMn-S結合距離よりも短くなる。すると、S(硫黄)のつくる結晶場と+2価のMnとの相互作用が強くなり、それに伴って発光準位エネルギーが低下し、発光スペクトルのピーク波長はCaS:Mn発光層やZnS:Mn発光層の発光ピーク波長590nmより長波長側にシフトする。これは発光色が黄橙色から赤色にシフトすることに対応し、従って本発明によるEL素子の発光層はMnを発光中心とする赤色を呈することになる。この発光層はMnを発光中心として用いているため、Sm等と比較して高い発光輝度を得ることができる。さらに通常、硫黄化合物は広いバンドギャップをもった半導体であるため、EL発光層の母体材料として適切である。以上の如く、本発明のEL素子によれば、フィルタを介することなく赤色発光を得ることができる。

【0008】

【実施例】

(第一実施例)以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。図1は、本発明に係わる薄膜EL素子100の断面を示した模式断面図である。外形構造としては従来の図7の構造のものと変わらない。なお図1のEL素子100においても矢印方向に光を取り出している。

【0009】薄膜EL素子100は、絶縁性基板であるガラス基板11上に順次、以下の薄膜が積層形成され、構成される。すなわち、ガラス基板11上に、光学的に透明なZnO(酸化亜鉛)から成る第一透明電極(第一電極)12、光学的に透明なTa₂O₅(五酸化タンタル)から成る第一絶縁層13、発光中心としてMnを添加したMgIn₂S₄(硫化インジウムマグネシウム)から成る発光層14、光学的に透明なTa₂O₅から成る第二絶縁層15、光学的に透明なZnOから成る第二透明電極(第二電極)16が形成される。

【0010】この薄膜EL素子100の製造方法を以下に述べる。

(1) 先ず、ガラス基板11上に第一透明電極12を成膜した。蒸着材料としては、ZnO粉末にGa₂O₃(酸化ガリウム)を加えて混合し、ペレット状に成形したものを

い、成膜装置としてはイオンブレーティング装置を用いた。具体的には、上記ガラス基板11の温度を一定に保持したままイオンブレーティング装置内を真空中に排気した。その後Ar(アルゴン)ガスを導入して圧力を一定に保ち、成膜速度が6~18nm/minの範囲となるようビーム電力及び高周波電力を調整した。

(2) 次に、上記第一透明電極12上に、Ta₂O₅から成る第一絶縁層13をスパッタ法により形成した。具体的には、上記ガラス基板11の温度を一定に保持し、スパッタ装置内にArとO₂(酸素)の混合ガスを導入し、1kWの高周波電力で成膜を行った。

(3) 次に、上記第一絶縁層13上に、MgIn₂S₄(硫化インジウムマグネシウム)を母体材料とし、発光中心としてMnを添加したMgIn₂S₄:Mn発光層14を、スパッタ法により形成した。具体的には、上記ガラス基板11の温度を50~300℃で一定に保持し、スパッタ装置内にArガスを導入し、スパッタターゲットとしてMgIn₂S₄:Mn粉末ターゲットあるいは焼結ターゲットを用い、200Wの高周波電力で成膜を行った。ここでMgIn₂S₄:Mn発光層中のMn濃度が0.1~1.0at%の範囲となるようにスパッタターゲットのMn仕込み量を調整した。その後550℃以上の高温雰囲気にて4~40時間の熱処理を施した。

(4) 次に、上記発光層14上に、Ta₂O₅から成る第二絶縁層15を上述の第一絶縁層13と同様の方法で形成した。そしてZnO膜から成る第二透明電極16を、上述の第一透明電極12と同様の方法により、第二絶縁層15上に形成した。

【0011】各層の膜厚は、第一透明電極12、第二透明電極16が300nm、第一絶縁層13、第二絶縁層15が400nm、発光層14が600nmである。なおこの各層の膜厚はその中央の部分を基準として述べてある。

【0012】上記成膜方法にて形成した発光層14の母体材料MgIn₂S₄(硫化インジウムマグネシウム)は、X線回折データより、立方晶系に属し、逆スピネル構造を有し、格子定数が10.7Åであることが確かめられた。またこの母体材料中で+2価の価数を有する元素はMgであるが、そのまわりに6つのS(硫黄)が配位しておりMg-Sの結合距離が~2.68ÅであることがEXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)法により確かめられた。

図2はMg(元素Xで示す)の周囲に6つのS(硫黄)が配位している様子を示す。この結合距離は、同じように6つのS(硫黄)が配位しているCaS:Mn発光層のCa-S結合距離2.84Åに比べて短い。従って、S(硫黄)のつくる結晶場と+2価のMnとの相互作用が強くなり、発光スペクトルのピーク波長は590nmより長波長側にシフトし、~650nmにピークをもつ赤色EL発光が得られる。図3にこのEL素子の発光スペクトルを示す。またMgIn₂S₄のバンドギャップは、正確な値はわからないものの、3~4eVであり、その値はEL発光層の母体材料として適切である。

【0013】この第一実施例のMgIn₂S₄(硫化インジウム

マグネシウム)なる母体材料は、別の副次的な長所を有している。それは MnIn_2S_4 (硫化インジウムマンガ)という物質が存在し、これが立方晶系に属して逆スピネル構造をもち、その格子定数が $10.715 \pm 8 \text{ \AA}$ であることに基づく。すなわち、 MgIn_2S_4 と MnIn_2S_4 が同じ結晶構造をもち、その格子定数が極めて近い値なので、 MgIn_2S_4 中にMnを添加してもほとんど格子が歪まず、母体材料の結晶性が非常に良い蛍光体を製造することができる。するとEL発光にとっては有害な非放射再結合中心の濃度が著しく減少する。また発光層を走行するキャリアの散乱も減少し、キャリアを高エネルギーに加速することも容易になる。従って、ZnS中に、Znとかなりイオン半径の異なるSmを添加した場合に比べ、大きなEL発光輝度を得ることができる。

【0014】また MgIn_2S_4 :Mn発光層14を形成する際に、有機金属気相成長(MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法を用いることもできる。具体的には、上記ガラス基板11を 500°C の一定温度に保持し、成膜室内を減圧雰囲気下にした後、Arキャリアガスを用いて $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (ジエチルマグネシウム)を、同様にArキャリアガスを用いて $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (トリエチルインジウム)を、またArガスで希釈した H_2S (硫化水素)を成膜室に導入する。更に発光中心元素を添加するために、Arキャリアガス中に $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})$ (トリカルボニルシクロペンタジエニルマンガ)を蒸発させ、これを成膜室に供給する。そしてこれらの原料ガスを反応及び熱分解させることによって、発光中心としてMnを添加した MgIn_2S_4 :Mn発光層14を形成する。

【0015】(第二実施例)本発明の第二実施例においては、図1のEL素子100のガラス基板11上に順次、ZnO(酸化亜鉛)から成る第一透明電極(第一電極)12、 Ta_2O_5 から成る第一絶縁層13を形成した後、発光中心としてMnを添加した MgY_2S_4 (硫化イットリウムマグネシウム)から成る発光層14を形成する。その後第二絶縁層15、第二透明電極16を形成するのは第一実施例と同様である。

【0016】上記発光層14は、上記ガラス基板11の温度を $50 \sim 300^\circ\text{C}$ で一定に保持し、スパッタ装置内にArガスを導入し、 MgY_2S_4 :Mn粉末ターゲットあるいは焼結ターゲットを用い、200Wの高周波電力でスパッタ成膜することにより形成した。ここで MgY_2S_4 発光層中のMn濃度が $0.1 \sim 1.0 \text{ at\%}$ の範囲となるようにスパッタターゲットのMn仕込み量を調整した。その後 550°C 以上の高温雰囲気にて4~40時間の熱処理を施した。

【0017】上記成膜方法にて形成した発光層14の母体 MgY_2S_4 は、X線回折データより、斜方晶系に属し、格子定数が $a=12.60 \text{ \AA}$ 、 $b=12.73 \text{ \AA}$ 、 $c=3.77 \text{ \AA}$ であることが確かめられた。またこの母体材料中で、+2価の価数を有する元素はMgであるが、そのまわりに4つのS(硫黄)が配位しており、Mg-Sの結合距離が $\sim 2.15 \text{ \AA}$ で

あることがEXAFS法により確かめられた。この結合距離は、同じように4つのS(硫黄)が配位しているZnS:Mn発光層のZn-S結合距離 2.34 \AA に比べて短い。従って、S(硫黄)のつくる結晶場と+2価のMnとの相互作用が強くなり、発光スペクトルのピーク波長は 590 nm より長波長側にシフトし、 $\sim 700 \text{ nm}$ にピークをもつ赤色EL発光が得られる。

【0018】この第二実施例の母体材料も、前述の第一実施例におけるのと同様な副次的な長所を有している。 MnY_2S_4 (硫化イットリウムマンガ)という物質が存在し、これが斜方晶系の同じ空間群に属し、その格子定数が $a=12.62 \text{ \AA}$ 、 $b=12.75 \text{ \AA}$ 、 $c=3.78 \text{ \AA}$ と極めて近い値をもつからである。

【0019】(第三実施例)本発明の第三実施例においては、図1のEL素子100のガラス基板11上に順次、ZnO(酸化亜鉛)から成る第一透明電極(第一電極)12、 Ta_2O_5 から成る第一絶縁層13を形成した後、発光中心としてMnを添加した TiZr_2S_4 (硫化ジルコニウムチタン)から成る発光層14を形成する。その後第二絶縁層15、第二透明電極16を形成するのは第一実施例と同様である。

【0020】上記発光層14は、上記ガラス基板11の温度を $50 \sim 300^\circ\text{C}$ で一定に保持し、スパッタ装置内にArガスを導入し、 TiZr_2S_4 :Mn粉末ターゲットあるいは焼結ターゲットを用い、200Wの高周波電力でスパッタ成膜することにより形成した。ここで TiZr_2S_4 発光層中のMn濃度が $0.1 \sim 1.0 \text{ at\%}$ の範囲となるようにスパッタターゲットのMn仕込み量を調整した。その後 550°C 以上の高温雰囲気にて4~40時間の熱処理を施した。

【0021】上記成膜方法にて形成した発光層14の母体 TiZr_2S_4 は、X線回折データより、立方晶系に属し、スピネル構造を有し、格子定数が 10.26 \AA であることが確かめられた。またこの母体材料中で、+2価の価数を有する元素はTiであるが、そのまわりに4つのS(硫黄)が配位しており、Ti-Sの結合距離が $\sim 2.22 \text{ \AA}$ であることがEXAFS法により確かめられた。図4はTi(元素Xで示す)の周囲に4つのS(硫黄)が配位している様子を示す。この結合距離は、同じように4つのS(硫黄)が配位しているZnS:Mn発光層のZn-S結合距離 2.34 \AA に比べて短い。従って、S(硫黄)のつくる結晶場と+2価のMnとの相互作用が強くなり、発光スペクトルのピーク波長は 590 nm より長波長側にシフトし、 $\sim 650 \text{ nm}$ にピークをもつ赤色EL発光が得られる。

【0022】ここで、発光層14の母体材料構成元素の内、+2価の価数を有する元素Xについて、X-S結合距離を請求項1および請求項2にある数値範囲に限定した理由を述べる。まず、元素Xのまわりに6つのS(硫黄)が配位している場合を説明する。このような母体材料としては MgS (硫化マグネシウム)、 CaS 、 SrS 、 BaS (硫化バリウム)、および本発明の第一実施例に示した MgIn_2S_4

がある。これらにMnを添加したときの発光スペクトルのピーク波長とX-S結合距離との関係を図5に示す。赤色発光が得られるときのピーク波長を620nm から700nm とすると、この図より、X-S 結合距離として2.56Å以上2.75Å以下が赤色発光を呈するために望ましい数値範囲であることがわかる。

【0023】次に、元素Xのまわりに4つのS(硫黄)が配位している場合を説明する。このような母体材料としては、ZnS、本発明の第二実施例に示した MgY_2S_4 、および本発明の第三実施例に示した $TiZr_2S_4$ がある。これらにMnを添加したときの発光スペクトルのピーク波長とX-S結合距離との関係を図6に示す。赤色発光が得られるときのピーク波長を620nm から700nm とすると、この図よりX-S 結合距離として2.15Å以上2.27Å以下が赤色発光を呈するために望ましい数値範囲であることがわかる。

【0024】以上のように、本発明の構成によってフィルタを必要としない赤色発光のEL素子を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のEL素子の縦断面を示す図である。

【図2】本発明の第一実施例による発光層母体材料中で元素XがS(硫黄)に配位されている様子を示す模式図で

ある。

【図3】本発明の第一実施例によるEL素子の発光スペクトルを示す図である。

【図4】本発明の第三実施例による発光層母体材料中で元素XがS(硫黄)に配位されている様子を示す模式図である。

【図5】元素Xのまわりに6つのS(硫黄)が配位している場合に、X-S結合距離と発光スペクトルピーク波長との関係を示す図である。

【図6】元素Xのまわりに4つのS(硫黄)が配位している場合に、X-S結合距離と発光スペクトルピーク波長との関係を示す図である。

【図7】EL素子の縦断面を示す模式図である。

【符号の説明】

10、100 EL素子(エレクトロルミネッセンス素子)

1、11 ガラス基板(絶縁性基板)

2、12 第一透明電極(第一電極)

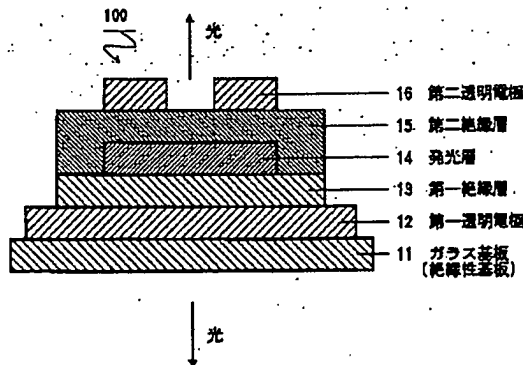
3、13 第一絶縁層

4、14 発光層

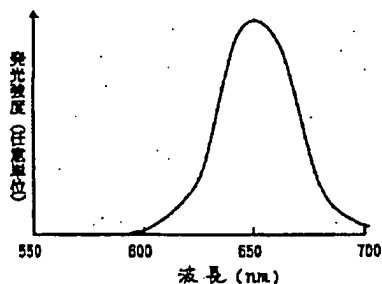
5、15 第二絶縁層

6、16 第二透明電極(第二電極)

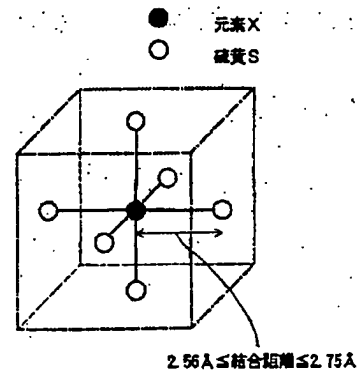
【図1】



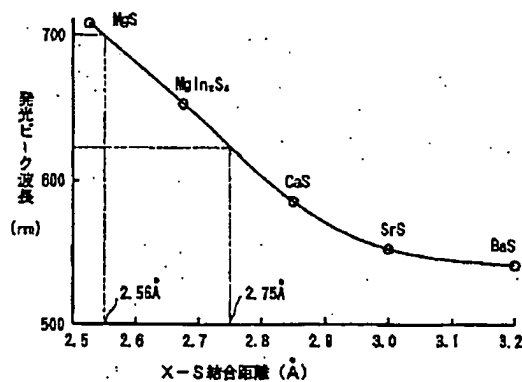
【図3】



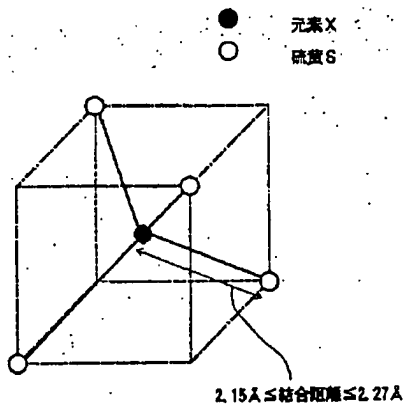
【図2】



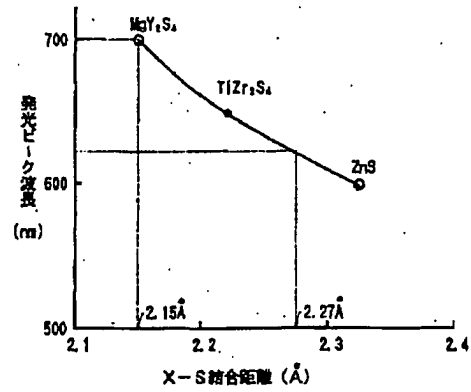
【図5】



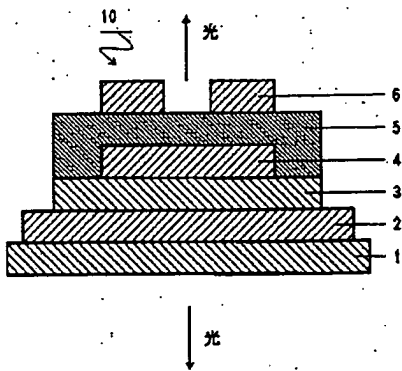
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 服部 正

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
装株式会社内

(19) The Patent Office in Japan (JP)

(12) Public Patent Report (A)

(11) Patent application public number

TOKUKAIHEI 7 - 258630

(43) Open date

October 9, 1995

(51) Int.Cl.⁶ ID symbol Reference number for the patent office use FI

C 0 9 K 11/00 F 9280-4H

11/62 CPC

11/67 CPC

11/84 CPC

H 0 5 B 33/14

Request for examination; Examination not requested; Number of claims: 4 FD (Total 6 pages)

(21) Application number

TOKUGANHEI 6-76511

(22) Application date

March 22, 1994

(71) Applicant 000004260

Nippon Denso K.K.

1-banchi, 1-chome, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi-ken

(72) Inventor: Akira Kato

c/o Nippon Denso K.K.

1-banchi, 1-chome, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi-ken

(72) Inventor: Masayuki Katayama

c/o Nippon Denso K.K.

1-banchi, 1-chome, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi-ken

(72) Inventor: Shinei Ito

c/o Nippon Denso K.K.

1-banchi, 1-chome, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi-ken

(74) Attorney: Patent attorney Osamu Fujitani

To be continued to the last page

(54) [Name of invention] Electro luminescent element

(57) [Summary]

[Purpose] It is to provide a new EL element, which shall indicate the red color emitting without the use of a filter.

[Structure] Concerning the emission layer 14, which is composed of MgIn_2S_4 (magnesium indium sulfide), which Mn is added to as the main emitting material, such main material, which the bonding distance of X – S of 4 of S (sulfur) are arranged around the element X, which shall contain the positive 2 atoms, which shall have a shorter bonding distance than the bonding distance of 2.34 Å of Zn-S, shall be used. Mn, which shall contain the positive 2 atoms, shall substitute the element X, and therefore, the bonding distance of Mn-S shall become shorter than the bonding distance of Mn-S within the ZnS : Mn emission layer. Then the reciprocal action between the crystal area, which is created by S (sulfur) and Mn of the positive 2 atoms, shall become stronger, and the emitting standard energy shall become lower, then the peak wavelength of the emitting spectrum shall shift to the longer wavelength side compared to the emitting peak wavelength of 590 nm of CaS : Mn emission layer and ZnS : Mn emission layer, and the emission layer shall present the red color making the Mn as the main emitting material, which can obtain the higher emitting luminance compared to Sm, etc. Therefore, the red color emitting can be obtained without going through a filter.

Figure (P.207)

↑ Light

- 16: The second transparent electrode
- 15: The second insulation layer
- 14: Emission layer
- 13: The first insulation layer
- 12: The first transparent electrode
- 11: Glass substrate
(Insulation substrate)

↓ Light

[Range of the patent claims]

[Claim 1] It is concerning the electro luminescence element, which is composed by the first electrode, the first insulation layer, the emission layer, the second insulation layer and the second electrode, which shall be laminated by the optically transparent material, which shall be used in at least the light emitting side, in sequence, and it is the electro luminescence element, which shall be characterized by the aforementioned emission layer to be the sulfur compound, which Mn (manganese) is added to as the active substance, and the crystal system of the said sulfur compound shall belong to one of the orthorhombic system or the cubic system, and 6 of the S (sulfur) shall be placed around the element X, which shall contain the positive 2 atoms, within the structure elements of

the said sulfur compound, and which shall be characterized by having the bonding distance of $X-S$, shall be at least 2.56 Å and less than 2.75 Å.

[Claim 2] It is concerning the electro luminescence element, which is composed by the first electrode, the first insulation layer, the emission layer, the second insulation layer and the second electrode, which shall be laminated by the optically transparent material, which shall be used in at least the light emitting side, in sequence, and it is the electro luminescence element, which shall be characterized by the aforementioned emission layer to be the sulfur compound which Mn (manganese) is added to as the active substance, and the crystal system of the said sulfur compound shall belong to one of the orthorhombic system or the cubic system, and 4 of the S (sulfur) shall be placed around the element X, which shall contain the positive 2 atoms, within the structure elements of the said sulfur compound, and which shall be characterized by having the bonding distance of $X-S$, shall be at least 2.15 Å and less than 2.27 Å.

[Claim 3] It is the electro luminescence element which is mentioned in Claim 1, which shall be characterized by making the abovementioned sulfur compound with $MgIn_2S_4$ (magnesium indium sulfide).

[Claim 4] It is the electro luminescence element which is mentioned in Claim 1, which shall be characterized by making the abovementioned sulfur compound either with MgY_2S_4 (magnesium yttrium sulfide) or $TiZr_2S_4$ (titanium zirconium sulfide).

[Detailed explanation of the invention]

[0001]

[Utility field of the industry] This invention is concerning the electro luminescent element (hereinafter referred to as EL element), which is used, for example, for the purpose of the self emitting style segment display and matrix display of the measuring instruments, etc., or display of various information terminal instruments, etc.

[0002]

[Existing technique] The EL element, which uses the phenomenon of emission when the electric field shall be applied to the phosphors of zinc sulfide (ZnS), etc., has been widely noticed as a structure of a flat display with self-emitting style. Figure 7 is a cross section drawing of the typical type of the existing EL element 10. The EL element 10 shall be formed by the first electrode 2, which consists of optically transparent ITO film, the first insulation layer 3, which shall be made of ditantalum pentaoxide (Ta_2O_5), etc., the emission layer 4, the second insulation layer 5 and the second electrode 6, which shall be made of the ITO film as layers in sequence. The ITO (indium tin oxide) film is a transparent conductive film, which tin (Sn) shall be doped to indium oxide (In_2O_3), and since it has low resistance rate, it has been widely used for the transparent electrode. According to the emission layer 4, for example, it may have zinc sulfide (ZnS) as the main material and manganese (Mn), samarium (Sm) and terbium (Tb) can be added as the main emitting material, or strontium sulfide (SrS) as the main material and cerium (Ce) is added as the main emitting material. The emission color of the EL element shall be decided depending on the kind of additions within ZnS. For example, when Mn is

added as the main emitting material, yellow orange color emitting is obtained, when Sm is added, red color emitting is obtained and when Tb is added, the green color emitting is obtained. Also, when Ce is added as the main emitting material to SrS, the blue green color emitting is obtained.

[0003]

[Problems to be solved by the invention] As for the EL emission layer, which shall produce the red color emitting, although the ZnS : Sm emission layer has been developed, it has not reached the level of sufficiency in order to be able to obtain enough luminance. On the other hand, the phosphor material of Y_2O_3 : Eu (europium added yttrium oxide), etc., which is used as the red color phosphor of a cathode-ray tube of the color television currently, is, because the main material is not necessary to be a semiconductor, it is not guaranteed to make emission efficiently even if the EL emission layer is used, and therefore, it has not reached for practical use. The phosphor material, of which the main material is a semiconductor, which shall produce the red color emitting, is mentioned in the patent report of TOKUKAISHO 55-147584 as $ZnGa_2S_4$: Mn (manganese added gallium sulfide) and the patent report of TOKUKOUSHO 61-4433 as $CdGa_2S_4$: Mn (manganese added cadmium gallium sulfide). The crystal system of these main materials is a tetragonal system. However, when the $ZnGa_2S_4$: Mn phosphor material was created as the EL emission layer, red emitting was not able to be recognized. Also, because of the reason that $CdGa_2S_4$: Mn phosphor contains Cd, it is not the preferable material from the industrial and environmental point of view.

[0004] Therefore, currently such method of obtaining the red color EL emitting is widely used, which is to use a filter, which only the red component shall permeate through, to the ZnS : Mn emission layer, which can obtain high luminance though it's the yellow orange emitting. However, because of the use of the filter, there are some problems, such as the cost, which becomes high, the FOV (field of view), which shall decrease, and the structure of the EL display equipment, which becomes complicated.

[0005] This invention is made in order to solve those abovementioned problems, and the purpose of this invention is to provide a new EL element, which shall produce the red color emitting without going through a filter by selecting a suitable substance for the main material of the emission layer, which shall contain Mn as the main emitting material.

[0006]

[The method of how to solve the problem] The EL element concerning this invention, which is created in order to solve the abovementioned problem, is that the emission layer is to be the sulfur compound, which Mn (manganese) is added to as the active substance, and the crystal system of the said sulfur compound shall belong to one of the orthorhombic system or the cubic system, and 6 of the S (sulfur) shall be placed around the element X, which shall contain the positive 2 atoms, within the structure elements of the said sulfur compound, and which shall be characterized by having the bonding distance of X – S, shall be at least 2.56 Å and less than 2.75 Å, or the emission layer is to be the sulfur compound, which Mn (manganese) is added to as the active substance, and

the crystal system of the said sulfur compound shall belong to one of the orthorhombic system or the cubic system, and 4 of the S (sulfur) shall be placed around the element X, which shall contain the positive 2 atoms, within the structure elements of the said sulfur compound, and which shall be characterized by having the bonding distance of X – S, shall be at least 2.15 Å and less than 2.27 Å.

[0007]

[Function and effectiveness of the invention] Concerning the emission layer of the EL element of this invention, such main material, which the bonding distance of X – S of 6 of S (sulfur) are arranged around the element X, which shall contain the positive 2 atoms, shall have a shorter bonding distance than the bonding distance of 2.84 Å of Ca – S, which 6 of S (sulfur) are arranged as well, shall be used. Also, such main material, which the bonding distance of X – S of 4 of S (sulfur) are arranged around the element X, which shall contain the positive 2 atoms, which shall have a shorter bonding distance than the bonding distance of 2.34 Å of Zn-S, which 4 of S (sulfur) are arranged as well, shall be used. Mn, which shall contain the positive 2 atoms, shall substitute the element X, and therefore, the bonding distance of Mn-S, which is within the emission layer of the EL element of this invention, shall become shorter than the bonding distance of Mn-S within the CaS : Mn emission layer or shorter than the bonding distance of Mn-S, which is within the ZnS : Mn emission layer. Then the reciprocal action between the crystal area, which is created by S (sulfur) and Mn of the positive 2 atoms shall become stronger, and the emitting standard energy shall become lower, then the peak wavelength of the emitting spectrum shall be shifted to the longer wavelength side compared to the emitting peak wavelength of 590 nm of CaS : Mn emission layer and ZnS : Mn emission layer. This corresponds to the shifting of emitting color to be from yellow orange color to the red color, and therefore, the emission layer of the EL element of this invention shall present the red color making the Mn as the main emitting material, which can obtain the higher emitting luminance compared to Sm, etc. Further, because generally the sulfur compound shall be the semiconductor with wide band gap, it is suitable for the use of the main material of the EL emission layer. As it is mentioned, using the EL element of this invention, the red color emitting can be obtained without going through a filter.

[0008]

[Example of implementation]

(The first implementation example) Herebelow, this invention shall be explained based on the concrete implementation example. Figure 1 is a cross section figure, which shall indicate the cross section of the thin film EL element 100, which is related to this invention. As to the outer structure, it is not different from the existing structure, which is shown in Figure 7. The EL element 100 of Figure 1 shall also produce the light toward the direction of the arrows.

[0009] The thin film EL element 100 shall be created by laminating the below mentioned thin films on the glass substrate 11, which is the insulation substrate, in sequence. Therefore, on top of the glass substrate 11, the first transparent electrode (the first electrode) 12, which is composed of optically transparent zinc oxide (ZnO), shall be formed, then on top of this, the first insulation layer 13, which shall be composed of

optically transparent ditantalum pentaoxide (Ta_2O_5), the emission layer 14, which shall be composed of magnesium indium sulfide (MgIn_2S_4), which Mn is added to as the main emitting material, the second insulation layer 15, which shall be composed of optically transparent ditantalum pentaoxide (Ta_2O_5), and the second transparent electrode (the second electrode) 16, which shall be composed of optically transparent zinc oxide (ZnO), is formed.

[0010] The manufacturing method of the thin film EL element 100 shall be mentioned below.

(1) First of all, the first transparent electrode 12 was formed on the surface of the glass substrate 11. According to the deposition material, the pellet shaped form using the mixture of zinc oxide (ZnO) powder and gallium oxide (Ga_2O_3) is used, and as for the forming equipment, the ion plating equipment was used. In details, the air of the inside of the ion plating equipment was exhausted and formed into a vacuum atmosphere maintaining the temperature of the abovementioned glass substrate 11 fixed, and after that, argon (Ar) gas shall be introduced in order to maintain the same pressure, and then the beam electric power and the high frequency electric power are adjusted so that the forming speed is within the range of 6 to 18 nm/min.

(2) Next, the first insulation layer 13, which shall be composed of ditantalum pentaoxide (Ta_2O_5), was created on the abovementioned first transparent electrode 12 by the sputtering method. In details, mixture gas of argon (Ar) and oxygen (O_2) was introduced into the sputtering equipment, then the forming was performed at 1kW of the high frequency electric power.

(3) Next, the MgIn_2S_4 : Mn emission layer 14, which Mn is added to as the main emitting material of magnesium indium sulfide (MgIn_2S_4), was created on the abovementioned first insulation layer 13 by the sputtering method. In detail, the forming was performed at the high frequency electrical power of 200 W using MgIn_2S_4 : Mn powder target or sintered target as the sputtering target after introducing Ar gas in the sputtering equipment maintaining the temperature of the abovementioned glass substrate 11 around 50 to 300 °C. At that point, amount of Mn of the sputtering target was adjusted to make the Mn density within the MgIn_2S_4 : Mn emission layer in the range of 0.1 to 1.0 at%. After that, the heat treatment was applied between 4 and 40 hours at the high temperature atmosphere of at least 550 °C.

(4) Next, the second insulation layer 15, which shall be composed of ditantalum pentaoxide (Ta_2O_5), was created on the abovementioned emission layer 14 by the same method of the abovementioned first insulation layer 13. And the second transparent electrode 16, which shall be composed of zinc oxide (ZnO) film, was created on the second insulation layer 15 by the same method of the abovementioned transparent electrode 12.

[0011] The thickness of each layer is; each of the first transparent electrode 12 and the second transparent electrode 16 is 300 nm, each of the first insulation layer 13 and the second insulation layer 15 is 400 nm and the emission layer 14 is 600 nm. Further, the thickness of each layer is mentioned making the center part as the base.

[0012] The main material magnesium indium sulfide (MgIn_2S_4) of the emission layer 14, which is created by the abovementioned method, shall belong to the cubic system from the x-ray diffraction data and shall have the reverse spinel structure, and the lattice constant was confirmed to be 10.7 \AA . Also, the element, which shall contain the positive 2 atoms within the main material, is Mg, however, 6 of S (sulfur) are arranged around there and it was confirmed by the EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) method that the bonding distance of Mg-S was up to 2.68 \AA . Figure 2 shows the appearance of how the 6 of S (sulfur) are arranged around Mg (indicated as the element X). This bonding distance is short compared to the bonding distance of Ca-S of 2.84 \AA of the CaS : Mn emission layer, which 6 of S (sulfur) is arranged in the same way. Therefore, the reciprocal action of between the crystal area, which is made of S (sulfur) and Mn of the positive 2 atoms, shall become stronger, which makes the peak wavelength of the emitting spectrum to be shifted to the longer wavelength side from 590 nm , and the red color EL emitting, which shall have the peak up to 650 nm , shall be obtained. Figure 3 shows the emitting spectrum of the EL element. Also, although the accurate number is not known, the band gap of MgIn_2S_4 is around 3 to 4 eV, and the value is suitable for the use of the main material of the EL emission layer.

[0013] MgIn_2S_4 (magnesium indium sulfide) of the main material of this first implementation example of this invention shall have another secondary advantage. This is based on the existence of the substance of MnIn_2S_4 (manganese indium sulfide), which shall have the reverse spinel structure, which shall belong to the cubic system, which shall have the lattice constant of $10.715 \pm 8 \text{ \AA}$. It shall mean that MgIn_2S_4 and MnIn_2S_4 shall have the same crystal structure, and the lattice constant is extremely close to each other, and therefore, even if Mn is added to MgIn_2S_4 , almost no distortion shall occur to the shape of the lattice, and the phosphor material, which shall have excellent crystallization of the main material, can be manufactured. Then the density of nonradiative re-combining, which is harmful to the EL emitting, shall be extremely reduced. Also, the scattering of carrier, which runs in the emission layer, shall be reduced, and it shall become easy to accelerate the carrier to the high energy. Therefore, the large EL emitting luminance can be obtained compared to the case of when Sm, which shall have the quite different ion radius from Zn, is added to ZnS.

[0014] Also, when creating the emission layer 14 of MgIn_2S_4 , the MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) method can also be used. In detail, by maintaining the abovementioned glass substrate 11 at the specific temperature of $500 \text{ }^\circ\text{C}$, and after making the inside of the forming room to be the decompressed atmosphere, Mg ($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$)₂ using the Ar carrier gas, In (C_2H_5)₃ using the Ar carrier gas as well, and hydrogen sulfide (H_2S), which was diluted by the Ar gas shall be introduced into the forming room. Further, in order to add the main emitting element, cyclopentadienylmanganese tricarbonyl [$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3$] shall be vaporized, which shall be supplied to the forming room. And by making reaction and thermal decomposition of these raw material gas, MgIn_2S_4 : Mn emission layer 14, which Mn is added to as the main emitting material, shall be created.

[0015] (The second implementation example) Concerning the second implementation example of this invention, on top of the glass substrate 11 of the EL element 100 of Figure 1, the first transparent electrode (the first electrode) 12, which composed of zinc oxide (ZnO), shall be formed, then on top of this, the first insulation layer 13, which shall be composed of ditantalum pentaoxide (Ta_2O_5), the emission layer 14, which shall be composed of magnesium yttrium sulfide (MgY_2S_4), which Mn is added as the main emitting material, shall be created. After that, the second insulation layer 15 and the second transparent electrode 16 shall be created using the same method as the first implementation example.

[0016] The abovementioned emission layer 14 was created as follows. The forming was performed at the high frequency electrical power of 200 W using MgY_2S_4 : Mn powder target or sintered target as the sputtering target after introducing Ar gas in the sputtering equipment maintaining the temperature of the abovementioned glass substrate 11 around 50 to 300 °C. At that point, amount of Mn of the sputtering target was adjusted to make the Mn density within the MgY_2S_4 : Mn emission layer in the range of 0.1 to 1.0 at%. After that, the heat treatment was applied between 4 and 40 hours at the high temperature atmosphere of at least 550 °C.

[0017] The main material MgY_2S_4 of the emission layer 14, which is created by the abovementioned method, shall belong to the orthorhombic system from the x-ray diffraction data, and the lattice constant was confirmed to be as $a = 12.60 \text{ \AA}$, $b = 12.73 \text{ \AA}$ and $c = 3.77 \text{ \AA}$. Also, the element, which shall contain the positive 2 atoms within the main material, is Mg, however, 6 of S (sulfur) are arranged around there and it was confirmed by the EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) method that the bonding distance of Mg-S was up to 2.15 Å. This bonding distance is short compared to the bonding distance of Zn-S of 2.34 Å of the ZnS : Mn emission layer, which 4 of S (sulfur) is arranged in the same way. Therefore, the reciprocal action of between the crystal area, which is made of S (sulfur) and Mn of the positive 2 atoms, shall become stronger, which makes the peak wavelength of the emitting spectrum to be shifted to the longer wavelength side from 590 nm, and the red color EL emitting, which shall have the peak up to 700 nm, shall be obtained.

[0018] The main material of the second implementation example shall also contain the secondary advantage, which is the same advantage as the abovementioned first implementation example. It is because of the reason that the substance of magnesium yttrium sulfide (MgY_2S_4) shall exist, and it shall belong to the same space within the orthorhombic, and the lattice constant is extremely close, which is $a = 12.62 \text{ \AA}$, $b = 12.75 \text{ \AA}$ and $c = 3.78 \text{ \AA}$.

[0019] (The third implementation example) Concerning the second implementation example of this invention, on top of the glass substrate 11 of the EL element 100 of Figure 1, the first transparent electrode (the first electrode) 12, which composed of zinc oxide (ZnO), shall be formed, then on top of this, the first insulation layer 13, which shall be composed of ditantalum pentaoxide (Ta_2O_5), the emission layer 14, which shall be composed of TiZr_2S_4 , which Mn is added as the main emitting material, shall be created.

After that, the second insulation layer 15 and the second transparent electrode 16 shall be created using the same method as the first implementation example.

[0020] The abovementioned emission layer 14 was created as follows. The forming was performed at the high frequency electrical power of 200 W using TiZr_2S_4 : Mn powder target or sintered target as the sputtering target after introducing Ar gas in the sputtering equipment maintaining the temperature of the abovementioned glass substrate 11 around 50 to 300 °C. At that point, amount of Mn of the sputtering target was adjusted to make the Mn density within the TiZr_2S_4 : Mn emission layer in the range of 0.1 to 1.0 at%. After that, the heat treatment was applied between 4 and 40 hours at the high temperature atmosphere of at least 550 °C.

[0021] The main material TiZr_2S_4 of the emission layer 14, which is created by the abovementioned method, shall belong to the cubic system from the x-ray diffraction data, and it shall have the spinel structure, and the lattice constant was confirmed to be 10.26 Å. Also, the element, which shall contain the positive 2 atoms within the main material, is Ti, however, 4 of S (sulfur) are arranged around there and it was confirmed by the EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) method that the bonding distance of Ti-S was up to 2.22 Å. Figure 4 shall indicate the appearance of the arrangement of the 4 of S (sulfur) around Ti (indicated as the element X). This bonding distance is short compared to the bonding distance of Zn-S of 2.34 Å of the ZnS : Mn emission layer, which 6 of S (sulfur) is arranged in the same way. Therefore, the reciprocal action of between the crystal area, which is made of S (sulfur) and Mn of the positive 2 atoms, shall become stronger, which makes the peak wavelength of the emitting spectrum to be shifted to the longer wavelength side from 590 nm, and the red color EL emitting, which shall have the peak up to 650 nm, shall be obtained.

[0022] Concerning the element X, which shall contain the positive 2 atoms within the main material element of the emission layer 14, the reason of why the X-S bonding distance was limited to the range of the values, which is mentioned in Claim 1 and Claim 2, shall be explained. First, in the case of 6 of S (sulfur) are arranged around the element X shall be explained. There are MgS (magnesium sulfide), CaS , SrS , BaS (barium sulfide) and MgIn_2S_4 , which is mentioned in the first implementation example of this invention for the use of the main material. The relationship between the peak wavelength of the emitting spectrum, which Mn is added to those, and X-S bonding distance is shown in Figure 5. If the peak wavelength of when the red color emitting is obtained is 620 nm to 700 nm, it can be seen from this figure that the ideal range of the value as X-S bonding distance in order to produce the red emitting is at least 2.56 Å and less than 2.75 Å.

[0023] Next, when 4 of S (sulfur) are arranged around the element X shall be explained. There are ZnS , MgY_2S_4 , which is mentioned in the second implementation example of this invention, and TiZr_2S_4 , which is mentioned in the third implementation example, for the use of the main material. The relationship between the peak wavelength of the emitting spectrum, which Mn is added to those, and X-S bonding distance is shown in Figure 6. If the peak wavelength of when the red color emitting is obtained is 620 nm to

700 nm, it can be seen from this figure that the ideal range of the value as X-S bonding distance in order to produce the red emitting is at least 2.15 Å and less than 2.27 Å.

[0024] As it is explained, by the structure of this invention, the EL element of red color emitting, which shall not require a filter, can be obtained.

[Simple explanation of figures]

[Figure 1] It is a longitudinal section figure of the EL element of this invention.

[Figure 2] It is a figure to indicate the appearance of how the S (sulfur) is arranged to the element X within the main material of the emission layer concerning the first implementation example of this invention.

[Figure 3] It is a figure, which shall indicate the emitting spectrum of the EL element concerning the first implementation example of this invention.

[Figure 4] It is a figure to indicate the appearance of how the S (sulfur) is arranged to the element X within the main material of the emission layer concerning the third implementation example of this invention.

[Figure 5] It is a figure to indicate the relationship between the X-S bonding distance and the emitting spectrum peak wavelength when the 6 of S (sulfur) are arranged around the element X.

[Figure 6] It is a figure to indicate the relationship between the X-S bonding distance and the emitting spectrum peak wavelength when the 4 of S (sulfur) are arranged around the element X.

[Figure 7] It is a figure to indicate a longitudinal section of the EL element.

[Explanation of the symbols]

10, 100: EL element (Electro luminescent element)

1, 11: Glass substrate (Insulation substrate)

2, 12: The first transparent electrode (The first electrode)

3, 13: The first insulation layer

4, 14: Emission layer

5, 15: The second insulation layer

6, 16: The second transparent electrode (The second electrode)

[Figure 1]

↑ light

[Figure 2]

• : Element X
o : Sulfur S

16: The second transparent electrode

15: The second insulation layer

14: Emission layer

13: The first insulation layer

12: The first transparent electrode

11: Glass substrate (Insulation substrate)

$2.56 \text{ Å} \leq \text{Bonding distance} \leq 2.75 \text{ Å}$

↓ light

[Figure 3]

Vertical: Emitting intensity
(voluntary unit)
Horizontal: Wavelength (nm)

[Figure 5]

Vertical: Emitting peak wavelength (nm)
Horizontal: X-S bonding distance (Å)

[Figure 4]

• : Element X
o : Sulfur S

[Figure 6]

Vertical: Emitting peak wavelength (nm)
Horizontal: X-S bonding distance (Å)

$2.15 \text{ \AA} \leq \text{Bonding distance} \leq 2.27 \text{ \AA}$

[Figure 7]

↑ light

↓ light

Continued from the front page

(72) Inventor: Tadashi Hattori
c/o Nippon Denso K.K.
1-banchi, 1-chome, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi-ken